

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-331828

(P2003-331828A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 2 9
	4/38		Z 5 H 0 5 0
	4/58		
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-138984 (P2002-138984)

(22) 出願日 平成14年 5 月14日 (2002. 5. 14)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 山下 哲哉

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 桑原 達行

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

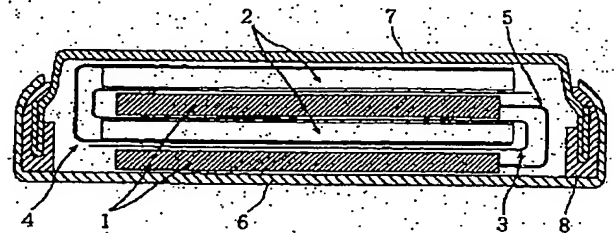
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池容量が大きく、リチウムイオンが吸蔵、放出する際の体積変動の小さい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、を有する非水電解質二次電池において、炭素の平均粒径  $R$  とケイ素の平均粒径  $R'$  との比が、 $0.5 \leq R/R' \leq 2.0$  を満たす炭素とケイ素とからなる負極活物質が、多孔性金属からなる負極芯体に充填されている非水電解質二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、を有する非水電解質二次電池において、前記負極は、黒鉛系炭素質物を主成分とする炭素材料とケイ素との混合物を含む負極活物質が、多孔性金属からなる負極芯体に充填されており、前記炭素材料の平均粒径を $R$ 、前記ケイ素の平均粒径を $R'$ とすると、 $R$ と $R'$ との比 $R/R'$ が、 $0.5 \leq R/R' \leq 2.0$ をみたす、ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1記載の非水電解質二次電池において、前記 $R$ と $R'$ との比 $R/R'$ が、 $0.8 \leq R/R' \leq 1.25$ をみたす、ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 請求項1記載の非水電解質二次電池において、前記 $R$ と $R'$ との比 $R/R'$ が、 $0.8 \leq R/R' \leq 0.95$ をみたす、ことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量化を目的とした非水電解質二次電池の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノートパソコン等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0003】ところで、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料を負極に使用した非水電解質二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないため、樹枝状（デンドライト状）リチウムの析出が抑制されるので、電池寿命と安全性に優れる。

【0004】しかし、上述した炭素材料を用いた電池の電池容量は十分なものではなく、さらなる高容量化に対する要望が大きくなっている。このため、炭素材料より理論容量の大きいケイ素材料が注目されている。

【0005】しかしながら、ケイ素材料は電池の充放電時におけるリチウムイオンの吸蔵、放出により大きく体積変動を起こすため、電池の厚み変動が大きくなるという問題があった。

【0006】特開2000-299108号公報には、炭素材料と、マグネシウム等と結合させ且つ粒径を前記炭素材料の粒径以下としたケイ素化合物との混合物からなる負極活物質を、ガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の結

着剤で結着して負極となす技術が開示されている。この技術によると、炭素材料やガラス転移温度が $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の結着剤や、ケイ素と結合している原子が、ケイ素の体積変動を吸収するように作用するため、電池のふくれを抑制することができるとされる。

【0007】しかしながら、この技術では、単体のケイ素より理論容量の小さいケイ素化合物を用いているため、容量の向上が十分でないという問題や、炭素表面を微細なケイ素化合物が取り囲んでしまい、負極の導電性を低下させるとともに、炭素材料でのリチウムイオンの吸蔵、放出を阻害する結果、十分に電池容量を向上させることができないという問題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の事情に鑑みなされたものであって、電池容量が大きく、リチウムイオンが吸蔵、放出する際の体積変動の小さい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極とを有する非水電解質二次電池において、前記負極は、黒鉛系炭素質物を主成分とする炭素材料とケイ素との混合物からなる負極活物質が、多孔性金属からなる負極芯体に充填されており、前記炭素材料の平均粒径を $R$ 、前記ケイ素の平均粒径を $R'$ とすると、 $R$ と $R'$ との比 $R/R'$ が、 $0.5 \leq R/R' \leq 2.0$ をみたすことを特徴とする。

【0010】上記構成によると、負極活物質として炭素材料とともに、炭素より理論容量の大きい単体のケイ素が用いられているため、単位体積当たりの電池容量及び単位重量当たりの電池容量の双方を高めることができる。

【0011】また、上記構成によると、多孔性金属からなる負極芯体と炭素材料とが、リチウムイオンの吸蔵、放出によるケイ素の体積変動を吸収するので、電池全体の体積変動を抑制することができる。

【0012】また、炭素材料の平均粒径 $R$ とケイ素の平均粒径 $R'$ との比 $R/R'$ が、 $0.5$ 未満であると、炭素材料の粒径に比べてケイ素の粒径が過大であるため、ケイ素の体積変動を炭素材料が十分に吸収することができず、この結果として電池のふくれが大きくなる。一方、 $R/R'$ が $2.0$ より大きいと、炭素材料の粒径に対しケイ素の粒径が過小となるため、炭素材料粒子の周りをケイ素粒子が取り囲んでしまう。この結果、負極全体としての抵抗が大きくなるとともに、ケイ素粒子が炭素材料でのリチウムイオンの吸蔵、放出を阻害するため、容量の増大の効果が十分に得られなくなる。以上のことから、 $R/R'$ の値は $0.5$ 以上 $2.0$ 以下の範囲に規制されていることが好ましく、より好ましくは、 $0.8 \leq R/R' \leq 1.25$ の範囲、さらに好ましく

は、 $0.8 \leq R/R' \leq 0.95$  の範囲とするのがよい。

【0013】また、負極の炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛系炭素質物が好適に使用できる。そして、本発明の効果を奏する限りにおいて、該黒鉛系炭素質物にカーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、あるいはこれらの焼成体等の炭素質物を、さらに含んでもよい。

【0014】また、炭素材料やケイ素の充填量は、前記負極芯体の面密度や空孔率に大きく影響を受けるため、好ましくは面密度が  $400 \text{ g/m}^2$  以下、空孔率90%以上の負極芯体を用いる。このような負極芯体を用いると、電池容量の向上を十分に図れる。負極芯体の材質は特に限定する必要はない。上記構成によると、負極に含まれる炭素材料が導電剤として機能するため、導電性の低い金属の多孔体を用いることもできるが、リチウムと合金化しない金属が好ましい。なお、本明細書中において「多孔性金属」とは、金属メッシュのような網状の金属ではなく、発泡金属のように三次元的に多孔を有する金属のことを意味する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図面に基づいて以下に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更することが可能である。

【0016】図1は本発明の実施の形態に係るボタン型の非水電解質二次電池の断面図、図2は非水電解質二次電池の正極板の平面図、図3は非水電解質二次電池の正極集電体の平面図、図4は非水電解質二次電池の負極板の平面図、図5は非水電解質二次電池の負極集電体の平面図、図6は非水電解質二次電池のセパレータの平面図である。

【0017】図1に示すように、本発明の非水電解質二次電池は、セパレータ3を介して正極板1と負極板2とが対向してなる電極体を有している。この電極体は負極缶7と正極缶6との間にある空間に配置されている。正極板1は正極缶6に、負極板2は負極缶7にそれぞれ接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0018】また、負極缶7と正極缶6との間にある空間には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートが混合された非水溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  が1M（モル/リットル）の割合で溶解された電解液が注入されている。また、前記セパレータは、有機溶媒との反応性が低く、安価なオレフィン系樹脂からなる微多孔膜（厚み：0.025mm）から構成されている。

【0019】前記負極板2は、黒鉛系炭素質物を主成分とする炭素材料とケイ素とを含む負極活物質を有するものであり、この活物質が多孔性金属からなる負極芯体に充填されている。

【0020】正極材料としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物が単独で、あるいは二種以上混合して用いることができる。具体例として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、鉄酸リチウム、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した酸化物等があげられる。

【0021】また、電解液に用いる非水電解質としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のリチウム塩の溶解度が高い高誘電率溶媒と、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソール、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチル等の低粘性溶媒とを、それぞれ単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

【0022】また、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等が単独で、あるいは二種以上を混合して使用することができる。また、前期非水溶媒に対する溶解量は0.5～2.0モル/リットルとすることが好ましい。

【0023】（実施例1）実施例にかかる非水電解質二次電池を、次のようにして作製した。

【0024】コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）からなる正極活物質92質量部と、アセチレンブラックからなる導電剤3質量部、ポリフッ化ビニリデン5質量部とをN-メチルピロリドンに溶解し、正極活物質スラリーとした。その後、 $\phi 17.9 \times 0.80 \text{ mm}$  のペレット型内に、図3に示す形状を有するアルミニウムエキスパンドメタル製正極集電体5を挿入した後、正極活物質スラリーを注入し、 $60^\circ\text{C}$  で2時間乾燥させた。その後、ペレット型枠を取り外し、 $\phi 18.0 \text{ mm}$  の金型内で加圧調厚したものを、図2に示す正極板1とした。この正極板1のサイズは $\phi 18.0 \times 0.70 \text{ mm}$ 、正極活物質充填密度  $2.9 \text{ g/cm}^3$  であった。

【0025】増粘剤としてカルボキシセルロース（CMC）水性ディスパーションに、平均粒径  $20 \mu\text{m}$  の人造黒鉛とメノウ乳鉢で平均粒径  $20 \mu\text{m}$  に粉碎したケイ素（キシダ化学製、純度99.9%）とを混合し、結着剤としてスチレンブタジエンゴム（SBR）水溶液を添加して、負極活物質スラリーとした。この負極活物質スラリーの混合比は質量比で炭素：ケイ素：CMC：SBR = 49：49：1：1となるよう調整した。この負極活物質スラリーを発泡状ニッケル（空孔率98%、面密度  $330 \text{ g/m}^2$ ）に充填し、 $100^\circ\text{C}$  で乾燥し、調厚して打ち抜いたものを、図5に示すステンレス網集電体4

に抵抗溶接した。その後、図4に示す位置に絶縁テープ9を貼り付け、図4に示す負極板2とした。この負極板2のサイズは $\phi 19.0 \times 0.30$  mm、負極活性物質充填密度 $1.0 \text{ g/cm}^2$ であった。

【0026】ケイ素の平均粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置（島津 SALD-2000A）を用いて測定した。

【0027】図6に示す形状（ $\phi 22.0 \times 0.025$  mm）のポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータ3を準備した。

【0028】エチレンカーボネート（EC）と、ジエチルカーボネート（DEC）と質量比で3：7となるように混合した混合溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1 M（モル／リットル）になるよう溶解させ、電解液を作製した。

【0029】負極缶7内に、80℃、8時間乾燥させた正・負極板1、2と、常温乾燥させたセパレータ3とを図1のように重ね、ガスケット8を装着した後、電解液を400 mg 注入した。その後、正極缶6をかぶせ、かしめ封口して、 $\phi 24.0 \times 3.0$  mmのボタン型電池20を作製した。この電池を実施例1に係る本発明電池A1とした。

【0030】（実施例2）ケイ素の平均粒径を $40 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例2に係る本発明電池A2を作製した。

【0031】（実施例3）ケイ素の平均粒径を $25 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例3に係る本発明電池A3を作製した。

【0032】（実施例4）ケイ素の平均粒径を $21 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例430に係る本発明電池A4を作製した。

【0033】（実施例5）ケイ素の平均粒径を $19 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例5\*

\*に係る本発明電池A5を作製した。

【0034】（実施例6）ケイ素の平均粒径を $16 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例6に係る本発明電池A6を作製した。

【0035】（実施例7）ケイ素の平均粒径を $10 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、実施例7に係る本発明電池A7を作製した。

【0036】（比較例1）ケイ素の平均粒径を $200 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、比較例1に係る比較電池X1を作製した。

【0037】（比較例2）ケイ素の平均粒径を $100 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、比較例2に係る比較電池X2を作製した。

【0038】（比較例3）ケイ素の平均粒径を $5 \mu\text{m}$ としたこと以外は上記実施例1と同様にして、比較例3に係る比較電池X3を作製した。

【0039】（比較例4）ケイ素の平均粒径を $1 \mu\text{m}$ （高純度化学製：純度99.9%、粉碎せずそのまま用いた）としたこと以外は上記実施例1と同様にして、比較例4に係る比較電池X4を作製した。

【0040】（電池特性試験）本発明電池A1～A7、比較電池X1～X4を下記条件で充放電し、その放電容量と、充電状態、放電状態の電池厚みを測定し、電池厚みの変化量を算出した。その結果を下記表1に示す。また、黒鉛の平均粒径とケイ素の平均粒径との比と、放電容量および電池厚みの変化量との相関を図7に示した。

【0041】充電条件：定電流  $10 \text{ mA}$ 、定電圧  $4.2 \text{ V}$ 、20時間

放電条件：定電流  $10 \text{ mA}$ 、終止電圧  $3.0 \text{ V}$

$\Delta T$ （電池厚みの変化、mm）：（充電状態の電池厚み）－（放電状態の電池厚み）

【0042】

【表1】

電池名	人造黒鉛平均粒径R(分散)( $\mu\text{m}$ )	ケイ素平均粒径R' (分散)( $\mu\text{m}$ )	R/R'	放電容量 (mAh)	$\Delta T$ (mm)
X1	20 (16~24)	200 (186~217)	0.1	98	0.31
X2	20 (16~24)	100 (96~107)	0.2	96	0.18
A2	20 (16~24)	40 (37~43)	0.5	97	0.10
A3	20 (16~24)	25 (23~27)	0.8	98	0.08
A4	20 (16~24)	21 (19~22)	0.95	98	0.07
A1	20 (16~24)	20 (18~21)	1.0	97	0.07
A5	20 (16~24)	19 (17~20)	1.05	97	0.07
A6	20 (16~24)	16 (14~17)	1.25	97	0.07
A7	20 (16~24)	10 (9~11)	2	89	0.07
X3	20 (16~24)	5 (4.5~5.6)	4	89	0.07
X4	20 (16~24)	1 (0.9~1.3)	20	81	0.07

【0043】表1及び図7の結果から、黒鉛平均粒径（R）とケイ素平均粒径（R'）との比（R/R'）が2.0より大きいと放電容量の向上が十分ではなく、0.5未満であると、 $\Delta T$ が大きくなる（電池厚みが大きく変化してしまう）ので好ましくない。このことは、（R/R'）が2.0より大きいと、黒鉛粒子表面をケ

イ素粒子が覆ってしまうため負極の導電性が低下し、また黒鉛粒子でのリチウムイオンの吸蔵、放出を阻害するためであり、0.5未満であるとケイ素粒子が黒鉛粒子と比べ過大であるため、黒鉛粒子がケイ素粒子の体積変動を吸収する効果が小さくなったためと考えられる。このため、（R/R'）は、0.5以上2.0以下である

ことが好ましい。より好ましくは0.8以上1.25以下であり、さらに好ましくは0.8以上0.95以下とするのがよい。

【0044】尚、上記実施例では黒鉛：ケイ素質量比が1：1の電池を作製したが、この比に限定されることはない。ただし、黒鉛質量／（黒鉛＋ケイ素質量）が0.2未満であると、負極の導電性が低下するため好ましくない。好ましい黒鉛質量／（黒鉛＋ケイ素質量）の範囲は、0.2以上1.0未満である。

【0045】上記実施例では平均粒径が20μmである黒鉛を用いて電池を作製したが、この大きさの黒鉛に限定されることはない。ただし、黒鉛及びケイ素が多孔性金属の孔部に充填される構成であるため、黒鉛及びケイ素の粒径は、多孔性金属の孔部の大きさより小さいことが好ましい。

【0046】尚、上記実施例ではボタン型の電池を作製したが、この形状に限定されるものではなく、極板を積層した角型電池等他の形状の電池を作製することもできる。

【0047】

【発明の効果】上記の結果から明らかなように、平均粒径の比が1：2～2：1である炭素とケイ素からなる負極活物質が、多孔性金属からなる負極芯体に充填された本発明電池では、電池容量が大きく、さらにリチウムイオンが吸蔵、放出する際の体積変動が小さい、という優\*

＊れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の断面図。

【図2】本発明に係る非水電解質二次電池に使用する正極板の平面図。

【図3】本発明に係る非水電解質二次電池に使用する正極集電体の平面図。

【図4】本発明に係る非水電解質二次電池に使用する負極板の平面図。

10 【図5】本発明に係る非水電解質二次電池に使用する負極集電体の平面図。

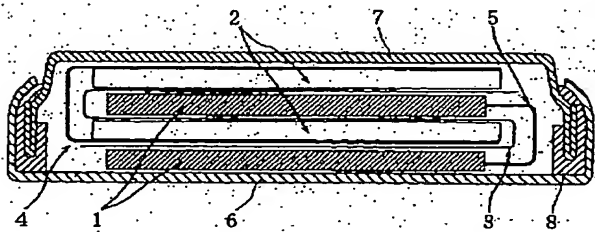
【図6】本発明に係る非水電解質二次電池に使用するセパレータの平面図。

【図7】黒鉛粒径とケイ素粒径との比と、放電容量および電池厚みの変化量との相関を示したグラフ。

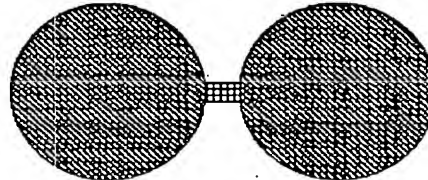
【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 負極集電体
- 5 正極集電体
- 6 正極缶
- 7 負極缶
- 8 ガスケット
- 9 絶縁テープ

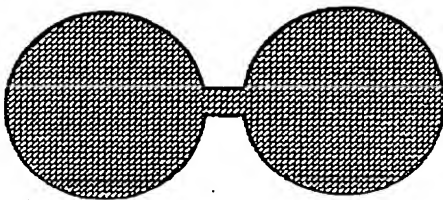
【図1】



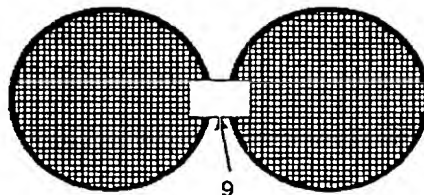
【図2】



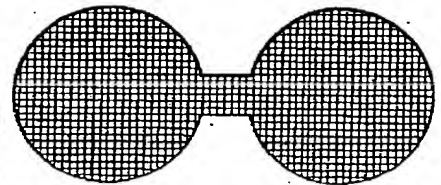
【図3】



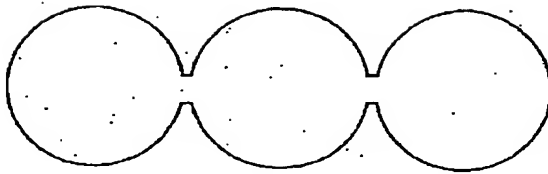
【図4】



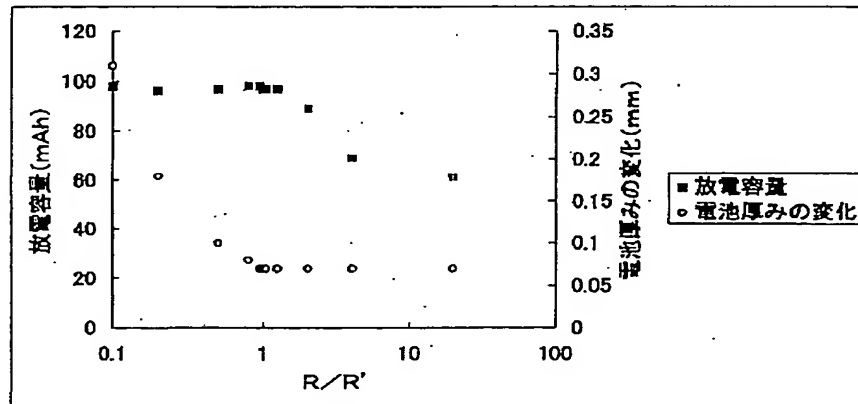
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 章仁  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 寺西 正  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AL12  
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ03 BJ12 DJ13 DJ16 HJ05  
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08  
CB08 CB12 CB29 DA03 FA02  
FA13 FA17 HA05